

No title available

Publication number: JP5310721
Publication date: 1993-11-22
Inventor: MURAHASHI SHUNICHI; ODA YOSHIAKI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: *B01J23/46; B01J23/74; B01J23/745; B01J27/049; C07B61/00; C07C67/42; C07C69/14; C07C69/157; C07C69/24; C07C69/78; C07D307/32; C07D307/33; C07D309/30; C07D313/04; C07B61/00; B01J23/46; B01J23/74; B01J23/745; B01J27/04; C07B61/00; C07C67/00; C07C69/00; C07D307/00; C07D309/00; C07D313/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07D307/33; B01J23/46; B01J23/74; B01J27/049; C07C67/42; C07C69/14; C07C69/157; C07D309/30; C07D313/04*
- European:
Application number: JP19920308532 19921118
Priority number(s): JP19920308532 19921118; JP19920052440 19920311; JP19910342855 19911225

Report a data error here

Abstract of **JP5310721**
PURPOSE:To produce a lactone or ester useful as an intermediate for pharmaceuticals, agricultural chemicals, perfumes, liquid crystals, resins, pheromones, etc., at a low cost by oxidizing a ketone with oxygen without using a catalyst or using an easily available and recoverable catalyst. CONSTITUTION:A lactone or ester of formula II can be produced by an industrially profitable process by reacting a ketone of formula I (R<1> and R<2> are 1-20C alkyl which may be substituted with terminal alkenyl, halogen, alkoxy, phenoxy or acyloxy, or phenyl or phenylalkyl which may be substituted with alkyl, halogen, alkoxy, phenoxy or acyloxy; when R<1> and R<2> are alkyl or phenylalkyl, the alkyl groups of R<1> and R<2> may be bonded together) with oxygen in the presence of an aldehyde without using a catalyst or in the presence of a heterogeneous system iron catalyst (preferably FeSO4.7H2O or Fe2O3) or ruthenium catalyst (preferably Ru-C or RuO2).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-310721

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 11 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 23/46	3 0 1			
23/74	3 0 1			
27/049				

C 0 7 D 307/32 F
審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

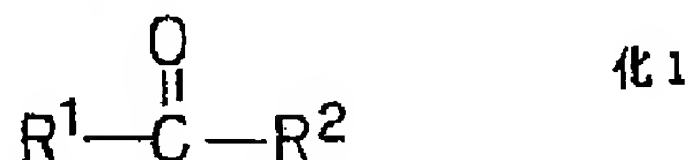
(21) 出願番号	特願平4-308532	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 11 月 18 日	(72) 発明者	村橋 俊一 大阪府池田市旭丘 1 丁目 3 - 29
(31) 優先権主張番号	特願平3-342855	(72) 発明者	織田 佳明 大阪府高槻市塚原 2 丁目 10 番 1 号 住友化 学工業株式会社内
(32) 優先日	平 3 (1991) 12 月 25 日	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平4-52440		
(32) 優先日	平 4 (1992) 3 月 11 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ラクトンまたはエステル製造法

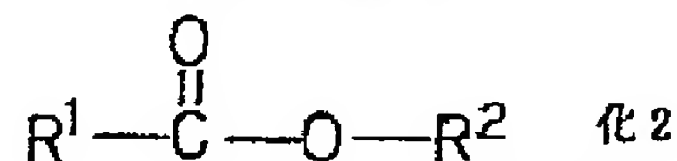
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ラクトンまたはエステル製造法を提供する。

【構成】 一般式化 1



で示されるケトンと酸素とを、アルデヒド類の存在下に、無触媒または不均一系の鉄系もしくはルテニウム系触媒の存在下、反応させる一般式化 2

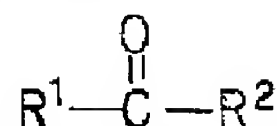


で示されるラクトンまたはエステル製造法。〔式中、 R^1 および R^2 は、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20})$ アルキル基、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) アルキル基；フェニル基；フェニルアルキル基を表わすか；あるいは、 R^1 および R^2 が、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシ、フェニル) で置換されていても

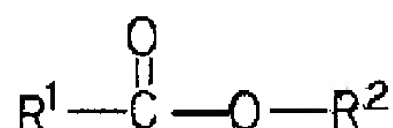
よいアルキル基を表わすときには、 R^1 と R^2 のアルキルの部分が結合していてもよい。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 化1

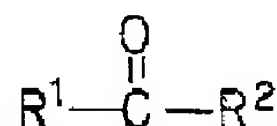


(式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なり、($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$) アルキル基、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) アルキル基；フェニル基；(アルキル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) フェニル基；フェニルアルキル基または(アルキル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) フェニルアルキル基を表わすか；あるいは、 R^1 および R^2 が、同一または相異なり、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシ、フェニル) で置換されていてもよいアルキル基を表わすときには、 R^1 と R^2 のアルキルの部分が結合していてもよい。) で示されるケトンと酸素とを、アルデヒド類の存在下に反応させることを特徴とする一般式 化2

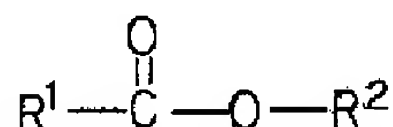


(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ意味を表わす。) で示されるラクトンまたはエステル製造法。

【請求項2】一般式 化1



(式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なり、($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$) アルキル基、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) アルキル基；フェニル基；(アルキル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) フェニル基；フェニルアルキル基または(アルキル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) フェニルアルキル基を表わすか；あるいは、 R^1 および R^2 が、同一または相異なり、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシ、フェニル) で置換されていてもよいアルキル基を表わすときには、 R^1 と R^2 のアルキルの部分が結合していてもよい。) で示されるケトンと酸素とを、不均一系の鉄系触媒またはルテニウム系触媒、およびアルデヒド類の存在下に反応させることを特徴とする一般式 化2



(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ意味を表わす。) で示されるラクトンまたはエステル製造法。

【請求項3】鉄系触媒が、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ または Fe_2O_3 である請求項2記載の製造法。

【請求項4】ルテニウム系触媒が、 $\text{Ru}-\text{C}$ または RuO_2 である請求項2記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ケトンの酸化によるラクトンまたはエステルの製造法に関する。上記ラクトンまたはエステルは、医薬、農薬、香料、液晶、樹脂、フェロモンをはじめとして種々の製品を製造する際にその合成中間体として重要な化合物である。特に、 ϵ -カプロラク톤は、ウレタンポリマーの原料となるポリエステルの合成中間体として非常に重要である。

【0002】

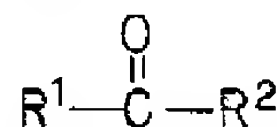
【従来の技術】過酢酸や m -クロロ過安息香酸等の過酸類を用いたケトンの酸化によるラクトンまたはエステルの製法はよく知られている (Some Modern Methods of Organic Synthesis 3rd ed. P403~407)。しかしながら、過酸類は衝撃感度が強く、さらに爆発性を有しているため、工業的観点からみれば有利な製法とは言い難い。かかる問題点を解決すべく過酸類を用いない方法として、アルデヒド類の共存下に種々の金属触媒 (米国特許第3025306号公報)、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 等の可溶性の鉄触媒 (米国特許第3483222号公報)、可溶性のニッケル触媒 (特公昭46-12456号公報) や可溶性のパラジウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、セリウム等の触媒 (特公昭56-14095号公報) を用いて環状ケトンに酸素酸化する方法が開発されている。しかしながら、いずれの場合も、転化率や選択率が低く工業的に有利な製法とは必ずしも言い難い。また、最近、1,3-ジケトナトニッケル触媒を用いる改良法 (Chem. Lett., 1991, 641) が開発されているが、均一系触媒であることから目的の生成物であるラクトンまたはエステルと触媒との分離や触媒の回収が煩雑になること、また触媒を回収しない場合には排水の負荷が大きい等、工業的製法としては必ずしも充分とは言い難い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無触媒もしくは容易に入手でき、しかも回収できる触媒を用いたケトンの酸素酸化によるラクトンまたはエステルの有利な製造法を提供することにある。

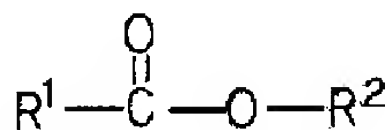
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため、種々検討の結果本発明に至った。すなわち本発明は、一般式 化1



(式中、 R^1 および R^2 は、同一または相異なり、($\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$) アルキル基、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている) アルキル基；フェニル基；(アルキル、ハロゲ

ン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている)フェニル基;フェニルアルキル基または(アルキル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシで置換されている)フェニルアルキル基を表わすか;あるいは、 R^1 および R^2 が、同一または相異なり、(末端アルケニル、ハロゲン、アルコキシ、フェノキシ、アシロキシ、フェニル)で置換されていてもよいアルキル基を表わすときには、 R^1 と R^2 のアルキルの部分が結合していてもよい。)で示されるケトンと酸素とを、アルデヒド類の存在下、無触媒または不均一系の鉄系触媒もしくはルテニウム系触媒の存在下に反応させることによる一般式 化2



(式中、 R^1 および R^2 は、前記と同じ意味を表わす。)で示されるラクトンまたはエステル製造法を提供するものである。

【0005】本発明において、原料として用いられる上記一般式 化1で示されるケトンとしては、例えば、アセトン、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 2-ジメチル-6-ヘプテン-3-オン、1-クロロ-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、3, 3-ジメチル-1-メトキシ-2-ブタノン、3, 3-ジメチル-1-フェノキシ-2-ブタノン、1-アセトキシ-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、2-メチルシクロブタノン、2-オクチルシクロブタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2-ヘキシルシクロペンタノン、2-ウンデシルシクロペンタノン、2, 5-ジメチルシクロペンタノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-t-ブチルシクロヘキサノン、4-フェニルシクロヘキサノン、2-アリルシクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、4-フェノキシシクロヘキサノン、4-アセトキシシクロヘキサノン、フェニルアセトン、アセトフェノン、4'-メチルアセトフェノン、4'-クロロアセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、3'-メトキシアセトフェノン、2'-メトキシアセトフェノン、4'-フェノキシアセトフェノン、4'-アセトキシアセトフェノン、プロピオフェノン、4'-メトキシプロピオフェノン、1-(p-トリル)-2-プロパノン、1-(p-クロロフェニル)-2-プロパノン、1-(p-メトキシフェニル)-2-プロパノン、1-(p-フェノキシフェニル)-2-プロパノン、1-(p-アセトキシフェニル)-2-プロパノン、ベンゾフェノン、3

α -アセトキシアンドロスタン-17-オン、3 β -アセトキシアンドロスタン-17-オン、3 α -ベンゾイルオキシアンドロスタン-17-オン等が挙げられる。

【0006】本発明で得られる上記一般式 化2で示されるラクトンまたはエステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸t-ブチル、酢酸n-プロピル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸n-プロピル、酢酸エチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸ブチル、吉草酸エチル、酪酸n-プロピル、4-ペンテン酸t-ブチル、クロロ酢酸t-ブチル、メトキシ酢酸t-ブチル、フェノキシ酢酸t-ブチル、アセトキシ酢酸t-ブチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、7-ヘプタノラクトン、8-オクタノラクトン、12-ドデカノラクトン、4-メチル-4-ブタノラクトン、4-オクチル-4-ブタノラクトン、5-メチル-5-ペンタノラクトン、4-メチル-5-ペンタノラクトン、5-ヘキシル-5-ペンタノラクトン、5-ウンデシル-5-ペンタノラクトン、2, 5-ジメチル-5-ペンタノラクトン、6-メチル-6-ヘキサノラクトン、5-メチル-6-ヘキサノラクトン、4-メチル-6-ヘキサノラクトン、4-t-ブチル-6-ヘキサノラクトン、4-フェニル-6-ヘキサノラクトン、6-アリル-6-ヘキサノラクトン、6-クロロ-6-ヘキサノラクトン、4-メトキシ-6-ヘキサノラクトン、4-フェノキシ-6-ヘキサノラクトン、4-アセトキシ-6-ヘキサノラクトン、酢酸ベンジル、酢酸フェニル、酢酸p-トリル、酢酸p-クロロフェニル、酢酸p-メトキシフェニル、酢酸m-メトキシフェニル、酢酸o-メトキシフェニル、酢酸p-フェノキシフェニル、酢酸p-アセトキシフェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸エチル、プロピオン酸p-メトキシフェニル、酢酸4'-メチルベンジル、酢酸4'-クロロベンジル、酢酸4'-メトキシベンジル、酢酸4'-フェノキシベンジル、酢酸4'-アセトキシベンジル、安息香酸フェニル、3 α -アセトキシ-D-ホモ-17 α -オキサアンドロスタン-17-オン、3 β -アセトキシ-D-ホモ-17 α -オキサアンドロスタン-17-オン、3 α -ベンゾイルオキシ-D-ホモ-17 α -オキサアンドロスタン-17-オン等が挙げられる。

【0007】鉄系触媒としては、例えば、Fe、FeS₂・7H₂O、Fe₂O₃等が挙げられ、ルテニウム系触媒としては、例えば、Ru-C、RuO₂等が挙げられ、好ましくは、FeS₂・7H₂O、Fe₂O₃、Ru-CまたはRuO₂が挙げられ、より好ましくは、FeS₂・7H₂OまたはFe₂O₃が挙げられる。また、これらの触媒の混合物を用いたり、これらの触媒をヘテロポリ酸やシリカゲル、高分子等に担持したものを用いてもよい。その使用量は、特に制限されないが、通常、ケトンに対し、0.01~120モル%

の範囲であり、好ましくは、0.1～10モル%の範囲である。

【0008】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、デカナール、2-メチルプロパナール、2-メチルブタナール、シクロヘキサンカルボキサルデヒド、イソ吉草アルデヒド、ベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-トルアルデヒド、p-アニスアルデヒド、ピバルアルデヒド等が挙げられ、その使用量は、特に制限されないが、通常、ケトンに対し、1～30モル倍の範囲であり、好ましくは、1～10モル倍の範囲である。

【0009】本発明において、溶媒を用いることもでき、用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

【0010】本発明に用いる酸素としては、酸素の他に空気を用いることもでき、その供給方法としては、特に制限されないが、吹き込み、酸素雰囲気下等が挙げられ、常圧でも加圧下でもよい。反応温度は、通常、0℃から反応混合物の還流温度の範囲であり、好ましくは、20℃から80℃の範囲である。反応時間は、特に制限されないが、反応混合物をGC等で分析し、目的のラクトンまたはエステルの生成率が頭打ちとなる時を反応終点とすればよく、通常、1時間～1週間の範囲である。

【0011】本発明では、用いたアルデヒド類は対応するカルボン酸になり、目的の生成物との分離は容易に行なうことができる。反応終了後、例えば、触媒を濾過回収後、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、濃縮、必要により精留等の操作により目的のラクトンまたはエステルを得ることができる。

【0012】

【発明の効果】本発明は、無触媒もしくは入手および回収容易な鉄系またはルテニウム系触媒を用い、アルデヒド類の存在下、酸素によりケトンからラクトンまたはエ

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】実施例1

シクロペンタノン168mg、ベンズアルデヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で48時間激しく攪拌した。反応混合物をGCで分析すると、 δ -バレロラクトンが収率92%で生成していた。

【0015】実施例2

シクロヘキサノン196mg、ベンズアルデヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で48時間激しく攪拌した。反応混合物をGCで分析すると、 ϵ -カプロラクトンが収率97%で生成していた。

【0016】実施例3

2-メチルシクロヘキサノン224mg、ベンズアルデヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で48時間激しく攪拌した。反応混合物をGCで分析すると、6-メチル-6-ヘキサノラクトンが収率95%で生成していた。

【0017】実施例4

4'-メトキシアセトフェノン300mg、ベンズアルデヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で48時間激しく攪拌した。反応混合物をGCで分析すると、酢酸p-メトキシフェニルが収率94%で生成していた。

【0018】実施例5

4-t-ブチルシクロヘキサノン309mg、ピバルアルデヒド258mgおよびジクロロメタン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で48時間激しく攪拌した。反応混合物をGCで分析すると、4-t-ブチル-6-ヘキサノラクトンが収率90%で生成していた。

【0019】実施例6～10

シクロペンタノン168mg、触媒1モル%（対シクロペンタノン）、ベンズアルデヒド849mgおよびジクロロメタン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で17時間攪拌した。反応混合物をGCで分析し、表1に示す結果を得た。生成物については、GC-MS法による定量およびGC-MSによる構造の同定をおこなった。

【0020】

【表1】

実施例	触媒	転化率 ^{*1} (%)	δ-バレロラクトン収率 ^{*2} (%)
6	Fe	14	9 (61)
7	FeSO ₄ ・7H ₂ O	77	41 (53)
8	Fe ₂ O ₃	76	43 (56)
9	5% Ru-C	35	26 (75)
10	RuO ₂	51	33 (65)

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()

内の数値は対消費シクロペンタノン

【0021】 実施例11~16

シクロペンタノン168mg、Fe₂O₃ 3.2mg、
アルデヒド4当量 (対シクロペンタノン) およびジクロ*

*ロメタン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で1
7時間攪拌した。反応混合物をGCで分析し、表2に示
す結果を得た。

【0022】

【表2】

実施例	アルデヒド	転化率 ^{*1} (%)	δ-バレロラクトン収率 ^{*2} (%)
11	アセトアルデヒド	37	9 (23)
12	ヘプタナール	—	7 (—)
13	2-メチルプロパナール	12	4 (35)
14	シクロヘキサンカルボキ サアルデヒド	12	11 (93)
15	イソ吉草アルデヒド	26	20 (80)
16	Ⅲ-クロロベンズアルデヒド	11	9 (81)

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()

内の数値は対消費シクロペンタノン

【0023】 実施例17~22

シクロペンタノン168mg、Fe₂O₃ 3.2mg、
アルデヒド3当量 (対シクロペンタノン) およびベンゼ※

※ン12mlの混合物を、酸素雰囲気下25℃で17時間
攪拌した。反応混合物をGCで分析し、表3に示す結果
を得た。

【0024】

【表3】

実施例	アルデヒド	転化率 ^{*1} (%)	δ-バレロラクトン収率 ^{*2} (%)
17	ベンズアルデヒド	83	81 (98)
18	アセトアルデヒド	4	4 (100)
19	プロピオンアルデヒド	40	40 (100)
20	ヘプタナール	53	53 (100)
21	2-メチルプロパナール	41	41 (100)
22	ピバルアルデヒド	34	34 (100)

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()

内の数値は対消費シクロペンタノン

【0025】 実施例23~25

シクロペンタノン168mg、Fe₂O₃ 3.2mg、
ベンズアルデヒド849mgおよび溶媒12mlの混合

物を、酸素雰囲気下25℃で17時間攪拌した。反応混
合物をGCで分析し、表4に示す結果を得た。

【0026】

【表4】

実施例	溶媒	転化率 ^{*1} (%)	δ -パレロラクトン収率 ^{*2} (%)
23	トルエン	83	80 (96)
24	酢酸エチル	49	47 (96)
25	アセトニトリル	25	23 (91)

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()
内の数値は対消費シクロペンタノン

*酸素雰囲気下25℃で17時間攪拌した。反応混合物を
GCで分析し、表5に示す結果を得た。

【0027】実施例26～28

【0028】

シクロペンタノン168mg、Fe₂O₃ 3.2mg、

【表5】

ベンズアルデヒドおよびベンゼン12mlの混合物を、*

実施例	ベンズアルデヒド使用当量 (対シクロペンタノン)	転化率 ^{*1} (%)	δ -パレロラクトン収率 ^{*2} (%)
26	1	28	29 (101)
27	2	41	40 (98)
28	3	83	81 (98)

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()
内の数値は対消費シクロペンタノン

※酸素雰囲気下25℃で17時間攪拌した。反応混合物を
GCで分析し、表6に示す結果を得た。

【0029】実施例29～32

【0030】

シクロペンタノン168mg、Fe₂O₃、ベンズアル

【表6】

デヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、※

実施例	Fe ₂ O ₃ 使用当量 (対シクロペンタノン)	転化率 ^{*1} (%)	δ -パレロラクトン 収率 ^{*2} (%)	ターン オーバー 数
29	0.001	67	64 (94)	635
30	0.005	58	54 (93)	108
31	0.05	86	80 (93)	16
32	0.10	94	85 (90)	8.5

^{*1} 対シクロペンタノン、^{*2} 対シクロペンタノン、()
内の数値は対消費シクロペンタノン

【0031】実施例33～44

ケトン2ミリモル、Fe₂O₃ 3.2mg、ベンズアル
デヒド637mgおよびベンゼン12mlの混合物を、
酸素雰囲気下25℃で17時間攪拌した。反応混合物を
GCで分析し、表7に示す結果を得た。生成物について
は、GC-MS法による定量およびGC-MSによる構

造の同定をおこなった。単離操作については、反応混合
物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸
ナトリウムで乾燥し、有機層を濃縮して得られる残渣を
シリカゲルカラムクロマトグラフィーまたは調製的薄層
クロマトグラフィーにより精製することにより行った。

【0032】

【表7】

実施例	ケトン	転化率 ^{*1} (%)	生成物	収率 ^{*2} (%)
33	シクロブタノン	85	γ -ブチロラクトン	84(99)[81]
34	シクロヘキサノン	97	ϵ -カプロラクトン	95(98)[92]
35	シクロヘプタノン	11	7-ヘプタノラクトン	11(100)
36	2-メチルシクロヘキサノン	83	6-メチル-6-ヘキサノラクトン	80(97)[78]
37	4-メチルシクロヘキサノン	97	4-メチル-6-ヘキサノラクトン	97(100)[93]
38	2-ヘプタノン	5	酢酸ペンチル	5(100)
39	ピナロン	40	酢酸t-ブチル	40(100)
40	4'-メトキシアセトフェノン	80	酢酸p-メトキシフェニル	80(100)[77]
41	アセトフェノン	5	酢酸フェニル	5(100)
42	プロピオフェノン	8	プロピオン酸フェニル 安息香酸エチル	6(80) 2(20)
43	2-アリルシクロヘキサノン	—	6-アリル-6-ヘキサノラクトン	[63]
44	3 β -アセトキシアンドロスタン-17-オン	—	3 β -アセトキシ-D ホモ-17-a-オキサ アンドロスタン- 17-オン	[56]

*¹ 対ケトン、*² 対ケトン、() 内の数値は対消費ケトン、[] 内の数値は単離収率

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 67/42		8018-4H		
69/14		8018-4H		
69/157		8018-4II		
C 07 D 309/30	D	7729-4C		
313/04		7729-4C		
// C 07 B 61/00	300			